

第3部門第3区分

(43)公表日 平成7年(1995)9月21日

(51) Int.Cl.^o
 C 08 L 71/12
 C 08 G 65/48
 C 08 K 5/3415

識別記号 庁内整理番号 F I
 LQM 9167-4J
 MQU 9167-4J

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 7 頁)

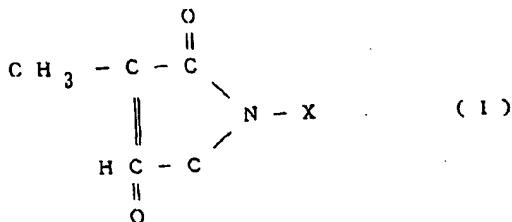
(21)出願番号 特願平6-502896
 (86) (22)出願日 平成5年(1993)6月29日
 (85)翻訳文提出日 平成6年(1994)12月28日
 (86)国際出願番号 PCT/EP93/01670
 (87)国際公開番号 WO94/01485
 (87)国際公開日 平成6年(1994)1月20日
 (31)優先権主張番号 92201967.4
 (32)優先日 1992年7月1日
 (33)優先権主張国 欧州特許機構 (EP)
 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
 DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M
 C, NL, PT, SE), JP, US

(71)出願人 アクゾ ノーベル ナムローゼ フェンノ
 ートシャッブ
 オランダ国、6824 ピーエム アンヘム、
 フェルベルウェヒ 76
 (72)発明者 ジェレニック、ジェルネ
 オランダ国、7433 シーエー シャルカ
 ー、ド ポッテリー 15
 (72)発明者 タルマ、アウケ、ゲラルダス
 オランダ国、7437 エーティー バスマ
 ン、ボラクストラート 34
 (72)発明者 ホベ、ビーター
 オランダ国、7391 エイチエル トウェ
 ロ、エスドーンラーン 3
 (74)代理人 弁理士 松井 光夫

(54)【発明の名称】ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を変性する方法

(57)【要約】

ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を変性する方法において、該樹脂組成物の融点より上でありかつ減成温度より下の温度において、該樹脂組成物の溶融粘度を低下させるのに有効な量のシトラコンイミド系化合物の存在下で方法を実施し、該シトラコンイミド系化合物は式(I)

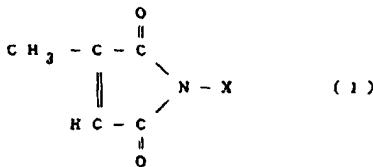


群から選ばれ、これら基のいずれも線状又は分枝状であることができ、かつ1以上のアミノ、カルボキシ、シアノ、ハロゲン、エステル、オキシラン、エーテル、ニトロ、ヒドロキシ及びアルコキシ基で置換されている又はされていないことができる。また、官能基含有シトラコンイミド系化合物での変性により、樹脂組成物中に官能基が導入される。

により示され、ここでXは水素、C₁ ~ C₁₈アルキル基、C₂ ~ C₁₈アルケニル基、C₂ ~ C₁₈アルキニル基、C₃ ~ C₁₈シクロアルキル基、C₃ ~ C₁₈シクロアルケニル基、C₃ ~ C₁₈シクロアルキニル基、C₆ ~ C₁₈アリール基、C₇ ~ C₃₀アラルキル基、C₇ ~ C₃₀アルカリール基、及びC₇ ~ C₃₀アルケンアリール基より成る

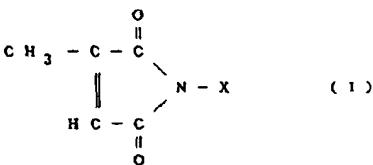
特表平7-508550 (2)

2. RがC₆～C₁₈アリール、C₇～C₃₀アラルキル又はC₇～C₃₀アルカリール基である請求項1の方法。
3. RがC₂～C₁₈アルケニル基である請求項1の方法。
4. ポリフェニレンエーテル樹脂組成物がステレン系物質を1:20～20:1の比で更に含んでいる請求項1～3のいずれか一つに記載の方法。
5. ポリフェニレンエーテル樹脂組成物がポリアミドを更に含む請求項1～3のいずれか一つに記載の方法。
6. シトラコンイミド系化合物が、組成物中のポリマー化合物の合計重量に基づいて0.1～20質量%の量である請求項1～5のいずれか一つに記載の方法。
7. 変性された樹脂組成物が有効量のフリーラジカル開始剤を用いて架橋される請求項3の方法。
8. 請求項1～7のいずれか一つに記載の方法により作られた、変性されたポリフェニレンエーテル樹脂組成物。
9. 請求項8に従う変性されたポリフェニレンエーテル樹脂組成物の少くとも一種を含む成形品。
10. ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を変性するために、下記式(1)で示されるシトラコンイミド系化合物を用いる方法。



により示され、ここでXは水素、C₁～C₁₈アルキル基、C₂～C₁₈アルケニル基、C₂～C₁₈アルキニル基、C₃～C₁₈シクロアルキル基、C₃～C₁₈シクロアルケニル基、C₃～C₁₈シクロアルキニル基、C₆～C₁₈アリール基、C₇～C₃₀アラルキル基、C₇～C₃₀アルカリール基、及びC₇～C₃₀アルケンアリール基より成る群から選ばれ、これら基のいずれも線状又は分枝状であることができ、かつ1以上のアミノ、カルボキシ、シアノ、ハロゲン、エステル、オキシラン、エーテル、ニトロ、ヒドロキシ及びアルコキシ基で置換されている又はされていないところの方

法。



(ここでXは水素、C₁～C₁₈アルキル基、C₂～C₁₈アルケニル基、C₂～C₁₈アルキニル基、C₃～C₁₈シクロアルキル基、C₃～C₁₈シクロアルケニル基、C₃～C₁₈シクロアルキニル基、C₆～C₁₈アリール基、C₇～C₃₀アラルキル基、C₇～C₃₀アルカリール基、及びC₇～C₃₀アルケンアリール基より成る群から選ばれ、これら基のいずれも線状又は分枝状であることができ、かつ1以上のアミノ、カルボキシ、シアノ、ハロゲン、エステル、オキシラン、エーテル、ニトロ、ヒドロキシ及びアルコキシ基で置換されている又はされていないことができる)。

明細書

ポリフェニレンエーテル樹脂組成物
を変性する方法

本発明は、シトラコンイミド化合物の存在下でポリフェニレンエーテル樹脂組成物を変性する方法、該樹脂組成物の変性においてシトラコンイミド化合物を用いる方法、本方法により変性された樹脂組成物、及び変性樹脂組成物を含む物品に関する。本発明方法の主な利点は、樹脂組成物のメルトフロー特性の改善である。

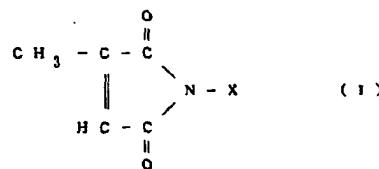
ポリフェニレンエーテル樹脂は、比較的高い溶融粘度と融点を持つ高性能エンジニアリング熱可塑性樹脂である。それらは、高温耐性を要求する多くの工業用途に有用であり、フィルム、繊維及び成形品へと形成されうる。しかし、ポリフェニレンエーテル樹脂が大きな欠点を有することが知られている。この樹脂の高い溶融粘度及び融点の故に、それらは高い成形温度及び成形圧力を必要とする。このことは、溶融加工において困難さをもたらす。従って、これら樹脂自体又は組成物の溶融流动性を改善する試みがなされた。

たとえば、ヨーロッパ特許出願EP 0 257 486号は、ポリフェニレンエーテル樹脂の流動特性を改善するための方法においてマレイミドの使用を暗示する。ヨーロッパ特出願EP 0 121 974号は、押出条件下におけるポリフェニレン

エーテル樹脂の分子量の増大を抑制するためにマレイミドを用いることを開示する。明細書中の実施例は、変性された場合におけるポリフェニレンエーテル樹脂の溶融粘度の低下を示す。また、チバら、Int. Pol. Sci. Techn., 第16巻, No. 3, 1989, pp25~30は、マレイミドがポリフェニレンオキサイドの溶融流動特性に影響することを示す。しかし、この文献によると、マレイミドは溶融混合プロセスの間にポリフェニレンオキサイドとのグラフト反応を行わない。

本発明に従い、ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を変性する方法において、ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を、該樹脂組成物の融点より上でありかつ該成温度より下の温度において、該樹脂組成物の溶融粘度を有意に低下させるのに有効な量のシトラコンイミド系化合物と反応させることを特徴とし、該シトラコンイミド系化合物は

式(1)



により示され、ここでXは水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルキル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ アルケニル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ アルキニル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{18}$ シクロアルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{18}$ シクロアルケニル基、

$\text{C}_3 \sim \text{C}_{18}$ シクロアルキニル基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ アリール基、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{30}$ アラルキル基、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{30}$ アルカリル基、及 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{30}$ アルケンアリール基より成る群から選ばれ、これら基のいずれも線状又は分枝状であることができ、かつ1以上のアミノ、カルボキシ、シアノ、ハロゲン、エステル、オキシラン、エーテル、ニトロ、ヒドロキシ及びアルコキシ基で置換されている又はされていないところの方が提供される。該シトラコンイミド系化合物の使用は、非変性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物及び從来知られている変性剤で変性されたポリフェニレンエーテル樹脂組成物と比べて、変性されたポリフェニレンエーテル樹脂組成物の溶融流動特性の改善をもたらす。

本発明の変性方法の第2の利点は、官能基含有シトラコンイミド系化合物での変性によりポリフェニレンエーテル樹脂組成物中に官能基を導入することである。

米国特許第4,654,405号明細書は、ポリフェニレンエーテル樹脂を、カルボン酸基を含むエチレン性不饱和化合物と溶融加工することによるポリフェニレンエーテル樹脂のカルボキシル化を示す。そのような化合物の例は、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水グルコン酸、無水シトラコン酸、無水テトラヒドロフタル酸など、ならびにそれらのカルボン酸、エステル、アミド及びイミド誘導体、すなわちマレイン酸、イタコン酸、フマル酸、ジメチルマレート、マレイミド、テトラヒドロフタルイミドなどを包含する。無水マレイン酸、イタコン酸及び無水コハク酸

のみが、その特許明細書で例証されている変性剤である。これら化合物は、ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の変性において十分に機能しないことが、今見い出された。

米国特許第4,654,405号明細書で示唆された他の可能な変性剤のうち、シトラコンイミド類が、変性された樹脂の溶融流動特性を著しく改善する能力の故に、他の化合物よりも高く評価されていることを我々は見い出した。また、ある官能基含有シトラコンイミド類は、溶融流動特性の改善に加えて、樹脂を官能化するために使用できることを我々は見い出した。

WO 87/00540号公報は、ポリフェニレンエーテル樹脂の官能化のために、官能化マレイミドの使用を開示する。官能化プロセスの間の溶融粘度の低下は示唆されています、また本発明のシトラコンイミド類の使用も示唆されていない。

最後にドイツ特許出願DE 35 40 119号は、マレイミド化合物によるポリフェニレンエーテル樹脂の変性を記述する。広い式はシトラコンイミド化合物を包含するけれど、それらは特に開示されていません。また例示されていません。また、ポリスチレンなしのポリフェニレンエーテル樹脂はマレイミド化合物の存在下で架橋され、溶融粘度の増大をもたらすと述べられています。従って、その特許出願は、本発明とは逆の方向へと教示している。

シトラコンイミド類は、公知の化合物であり、下記文献に開示された方法のいずれによってでも調製できる。Heft a, N. B. ら、J. Org. Chem., 25巻, p 1012 (1960); Pae

aschen, G.Y. と Timmerman, D., Makromol. Chem. Chem., 27巻, p 112 (1984); 及び Oishi, T., Polymer Journal, 12巻, No. 11, pp 789~807 (1980)。これらの開示は、引用することにより本明細書に組み込まれるものとする。

適当なシトラコンイミド類は、シトラコンイミド、及び置換シトラコンイミド類たとえばドー(ヒープチル)シトラコンイミド、N-ペンチルシトラコンイミド、N-(ドデシル)シトラコンイミド、N-(オクタデシル)シトラコンイミド、N-(3-クロロブロビル)シトラコンイミド、N-カルボキシメチルシトラコンイミド、2-シトラコンイミド酢酸、2-シトラコンイミドプロピオン酸、2-シトラコンイミド-3-メチルブタン酸、N-5-カルボキシベンチルシトラコンイミド、2-シトラコンイミドコハク酸、N-(2,3-ジヒドロキシプロビル)シトラコンイミド、2-シトラコンイミド-1,2-プロパンジオール、N-ヒープチルトリオールシトラコンイミド、N-2-ヒドロキシエチルシトラコンイミド、N-(アリル)シトラコンイミド、N-(オレイル)シトラコンイミド、N-(フルフリル)シトラコンイミド、1-シトラコンイミド-2-フェニルプロパン、N-(フェニル)シトラコンイミド、N-ベンジルシトラコンイミド、2-シトラコンイミド-4-メチルフェノール、N-(4-ブロモフェニル)シトラコンイミド、4-シトラコンイミドアセチルベンゼン、N-4-カルボキシフェニルシトラコンイミド、4-シトラコンイミドニトロベンゼン、4-シトラコンイ

特表平7-508550 (4)

ミドフェノール、2-シトラコニイミドイソプロペニルベンゼン、2-シトラコニイミド-1-メチルエチルベンゼン、2-シトラコニイミド-グタル酸、N-エトキシリルポニルアミノシトラコニイミド、N-(4-フェニルアミノフェニル)シトラコニイミド、N-ジフェニルメチルシトラコニイミド、N-ジフェニルプロピルシトラコニイミド、及びこれらの組合せを包含するが、これに限定されない。ポリフェニレンエーテル樹脂組成物に、シトラコニイミド系化合物のための先駆体を加えることによりシトラコニイミドをインサイツに形成することも可能である。たとえば、N-(1-ブチル)シトラコニイミドの代りに、無水シトラコン酸と1-ブチルアミン、又はN-(1-ブチル)シトラコン酸アミド。

好ましくは、シトラコニイミド系化合物は、RがC₆～C₁₈アリール、C₇～C₃₀アラルキル又はC₇～C₃₀アルカリール基であるところの群から選ばれる。より好ましくは、シトラコニイミド系化合物がN-ペンジルシトラコニイミド又はN-フェニルシトラコニイミドである。

本発明の別の実施態様において、RはC₂～C₁₈アルケニル基でありうる。好ましくは、シトラコニイミド系化合物は、N-アリルシトラコニイミドである。N-アルケニルシトラコニイミド系化合物の使用は、ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の溶融流動特性の改善をもたらし、得られる変性された樹脂はシトラコニイミド系化合物中のN-アルケニル基に由来する不飽和基を有する。従って、こ

の変性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、変性に統いて、たとえばフリーラジカル開始剤の存在下で調製することができる。

本発明で用いられるシトラコニイミド系化合物は、組成物中のポリマー成分の合計重量に対して0.1～20重量%、好ましくは、0.5～5.0重量%の量で存在する。

本発明の変性方法の条件は、大体において慣用であり、当該分野で知られている。本発明は、溶融流動特性の改善をもたらす変性剤としてシトラコニイミド系化合物の選択にあり、またポリフェニレンエーテル樹脂組成物の官能化にある。条件は、下記のようであることができる。

ポリフェニレンエーテル樹脂組成物及びシトラコニイミド系化合物は、慣用の溶融コンパウンド用装置たとえばコンパウンド用押出機などの中で一緒にされ、溶融加工されることができる。フェニレンエーテル樹脂組成物を溶融混合し、次にこれにシトラコニイミド系化合物を加える（たとえば射出成形プロセスにおいて）ことができるが、最も実用的かつ簡便な加工方法は、成分を完全にドライブレンドして成分の良く混合された完全な分散を作り、次にドライブレンド物を押出機に通して溶融混合し、押出物を冷却し、切断してペレット又はタブレットとすることである。ドライブレンディングは、室温ないしポリフェニレンエーテル樹脂組成物の融点より下の温度で実施できる。押出温度は、樹脂組成物の融点と減成温度（劣化温度）との間の範囲であり、好ましくは170～350℃、より好ましくは

240～300℃である。外部加熱と共に高い剪断プロセスの適用は、成分の完全混合、ポリマー成分の溶融を達成し、そしてシトラコニイミド系化合物と樹脂組成物の相互作用を達成するために必要な条件を提供する。

ポリフェニレンエーテル樹脂は、高融点物質であり、完全に溶融混合することが困難である。従って、溶融加工のために、高剪断混合装置たとえば一軸又は二軸コンパウンド用押出機が一般に好ましい。そのような装置、特に二軸コンパウンド用押出機は、高剪断及び完全混合によりポリフェニレンエーテル樹脂を迅速に加工でき、短い滞留時間にすることができる。これら樹脂組成物をコンパウンドするためには、加熱ロールミル、バンパリーミキサーなどを用いることもできるが、長い混合時間を必要とするかも知れない。このことは、ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の架橋、ゲル化、及び／又は酸化をもたらしうる。従って、これら装置は、そのような不都合な結果を避けるための注意が払われた場合に、本発明の目的のために用いられる。

ポリフェニレンエーテル樹脂は、公知の化合物であり、たとえば米国特許第3,306,874号、第3,306,875号、第3,257,357号及び第3,257,358号明細書に記載されている。ポリフェニレンエーテル樹脂とは、ホモポリマー及び／又はコポリマーを包含すると理解すべきである。ポリフェニレンエーテル樹脂は、たとえばポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-

プロピル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジプロピル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-エチル-6-ブロピル-1,4-フェニレンエーテル)、又はこれらとたとえば2,3,5-トリメチルフェノールとのコポリマーでありうる。

本発明に従うポリフェニレンエーテル樹脂組成物はまた、ステレン系物質たとえばポリスチレン又はゴム変性ポリスチレンを含むことができる。他の適当なステレン系物質は、選択されたステレン系化合物から脱離されるポリマー及びステレン系コポリマーたとえばステレン-アクリロニトリルコポリマー、ステレン-アタジエンコポリマー、及びステレン-アクリロニトリル-アタジエンターポリマーである。ポリフェニレンエーテル樹脂は、任意の比でステレン系物質と一緒ににされうる。好ましくは、ポリフェニレンエーテル樹脂とステレン系物質の比は、1:20～20:1、より好ましくは1:5～10:1である。

ポリフェニレンエーテル樹脂組成物はまた、ポリアミドを含むことができる。ポリアミドは、ナイロン樹脂を包含し、脂肪族ポリラクタムたとえばポリカプロラクタム(ナイロン-6)及びより高級な同族体たとえばナイロン-11及びナイロン-12、及び脂肪族ジアミンと脂肪族ジカルボン酸から形成されるポリアミドたとえばポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン-6,10)、ポリヘキサメチレンジバミド(ナイロン-6,6)などを包含する。有用なポリアミドの更なる例は、非晶質ならびに結晶質のもの、

強化ポリアミド、及び芳香族-脂防族コポリマー、ターポリマー、テトラボリマーを包含する。この場合、用いられるポリフェニレンエーテル樹脂は、公知の方法に従ってたとえば熱水マレイン酸により予め変性される。この変性は、樹脂をポリアミドと相容性にする。しかし、この変性は、ポリフェニレンエーテル樹脂又は組成物の溶融流動特性の改善をもたらさない。本明細書の比較例が示すように、熱水マレイン酸によるポリフェニレンエーテル樹脂の変性は、粘度の増大をもたらし、これは溶融流動特性の悪化を意味する。

上記の成分に加えて、ポリフェニレンエーテル樹脂組成物はまた、該樹脂と組合せて有効であると知られている補助物質、たとえば衝撃強度を改善する物質たとえばプロックコポリマー、ポリフェニレンエーテル樹脂に防炎性を与える物質、及びフィラードとすればガラス繊維、静電防止剤、顔料などを含むことができる。

本発明を、下記の実施例により更に説明するが、実施例はいかなる様式においても本発明を限定するものではない。発明の範囲は、添付の請求の範囲により決められるべきである。

実施例

材料

材料は、ポリフェニレンエーテル樹脂の100部当りの部(phr)で示される。

ポリフェニレンエーテル樹脂

MCI-DPM =

N-ジフェニルメチルシトラコンイミド

MCI-DPP =

N-ジフェニルプロピルシトラコンイミド

MCI-D =

N-ドデシルシトラコンイミド

NPMI =

N-フェニルマレイイミド

NBM =

N-ベンジルマレイイミド

DBM =

ジブチルマレート

MAH =

熱水マレイン酸

MAIC =

N-オクタデシルマレイン酸アミド

開始剤

P x 30 = 2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン

(Perkadox (商標) 30、アクソケミカルズ製)

PPE組成物のコンパウンドィング

特記なき限り、組成物の良好な均一性を保証すべくPPEは変性剤と混温で5~15分間ドライブレンドされた。

PPE組成物の変性

種々の変性剤によるPPE組成物の変性は、ロールセンターを含む Sheosax 600 混合チャンバーを備えられた Back

PPE =

ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)
(PPE800、

ゼネラルエレクトリックプラスチックス製)

変性剤

NPC1 =

N-フェニルシトラコンイミド

NBC1 =

N-ベンジルシトラコンイミド

MCI-OD =

N-オクタデシルシトラコンイミド

MCI-A =

N-アリルシトラコンイミド

MCI-DP =

N-(2,3-ジヒドロキシプロピル)シトラコンイミド

MCI-CM =

N-カルボキシメチルシトラコンイミド

MCI-CP =

N-5-カルボキシベンチルシトラコンイミド

MCI-CPH =

N-4-カルボキシフェニルシトラコンイミド

MCI-CA =

2-シトラコンイミドグルタル酸

MCI-DPA =

N-(4-フェニルアミノフェニル)シトラコンイミド

e Rheocord System 40を用いて実施された。反応時間は、30rpm, 200°Cで15分間であった。最終トルクは、15分後に測定された。

実施例1~6及び比較例A~D

PPEが、従来技術に従うマレイイミド系化合物及び本発明に従うシトラコンイミド系化合物により変性された。表1の結果から判るよう、シトラコンイミド系化合物の使用は、マレイイミド系化合物の使用に比べて、最終トルクのより大きな減少、すなわちPPEの溶融流動性の改善をもたらす。

特表平7-508550 (6)

表 1

実施例 番号	組成	変性剤 濃度 (phr)	溶融粘度	
			最終トルク (Nm)	減少 (%)
対照	PPE	-	13.03	0
A	PPE + NPMI	0.43	12.33	5.4
1	PPE + NPCI	0.42	10.34	20.6
2	PPE + NBCI	0.50	10.63	18.4
B	PPE + NPMI	1.30	10.65	18.3
C	PPE + NBMI	1.40	9.30	32.1
3	PPE + NPCI	1.40	6.26	52.0
4	PPE + NRCI	1.51	6.35	51.3
D	PPE + NPMI	2.50	5.47	58.0
5	PPE + NPCI	2.50	3.68	71.8
6	PPE + NBCI	2.81	4.07	68.8

比較例 E ~ I

N-フェニルシトラコンイミド(NPCI)によるPPEの変性を、従来技術の他の変性剤すなわちジブチルマレート(DBM)及び無水マレイン酸(MAH)によるPPEの変性と比較した。表2の結果が示すように、ジブチルマレートによるPPEの変性は、シトラコンイミドによるPPEの変性に比べて最終トルクのより小さい減少を結果した。無水マレイン酸の使用は、最終トルクの増大を

表 2

実施例 番号	組成	変性剤 濃度 (phr)	溶融粘度	
			最終トルク (Nm)	減少 (%)
対照	PPE	-	13.03	0
1	PPE + NPCI	0.42	10.34	20.6
E	PPE + DBM	0.51	11.12	14.7
F	PPE + MAH	0.74	14.82	增大
G	PPE + NPCI	1.40	6.26	52.0
H	PPE + DBM	1.53	8.26	36.6
I	PPE + MAH	1.37	14.01	増大
J	PPE + NPCI	2.50	3.68	71.8
K	PPE + DBM	2.86	5.95	54.3

実施例 7 ~ 9

PPEに官能化シトラコンイミド系化合物を加えることによりPPEを変性した。表3の結果は、最終トルクが官能化シトラコンイミド系化合物での変性により著しく減少したことを示す。これら官能化シトラコンイミド系化合物はまた、それらが変性PPE中に官能基を導入するという更なる利点を与える。

表 3

実施例 番号	組成	変性剤 濃度 (phr)	溶融粘度	
			最終トルク (Nm)	減少 (%)
対照	PPE	-	13.03	0
7	PPE + MCI - DP	1.39	8.04	38.2 ヒドロキシル
8	PPE + MCI - DP	2.59	7.75	40.5 ヒドロキシル
9	PPE + MCI - CM	1.37	11.71	16.1 酸

実施例 10 及び 比較例 J

PPEをN-アリルシトラコンイミドで変性し(実施例10a)、そして続いて開始剤としてPx30を用いて架橋した(実施例10b)。表4の結果は、PPE中のPx30単独は、PPEの溶融粘度における増大に全く影響力を持たない(比較例J)ことを示す。しかし、PPEの変性におけるN-アリルシトラコンイミドの使用は、溶融粘度の著しい減少を結果する。既に、Px30の添加は、溶融粘度の増大を示し、PPEにグラフトされたシトラコンイミド化合物のアリル基がPx30により架橋されたことを示す。

表 4

実施例 番号	組成	Px30/ MCI-A濃度 (phr)	溶融粘度	
			最終トルク (Nm)	減少 (%)
対照	PPE	-	13.03	0
J	PPE + Px30	2.38	11.44	12.2
10a	PPE + MCI - A	2.11	1.86	39.8
10b	PPE + Px30	2.38	30.59	X

X=架橋された

実施例 11~12

PPEとポリスチレン(PS)のブレンド(1:1)及びPPEとポリアミド(PA)(Noryl(商標)GTX、ゼネラルエレクトリックプラスチックス製)のブレンドが、本発明に從いN-フェニルシトラコンイミドにより変性された。表5の結果から判るように、PPEを含むブレンドにおけるシトラコンイミド化合物の使用は、最終トルクの減少を結果し、従って、PPE組成物の溶融流動性の改善をもたらす。

表 5

実施例 番号	組成	変性剤 濃度 (phr)	溶融粘度	
			最終トルク (Nm)	減少 (%)
対照1	PPE/PS	-	3.42	0
11	PPE/PS + NPCI	2.50	2.04	40.4
対照2	Noryl GTX	-	1.91	0
12	Noryl GTX + NPCI	2.50	0.90	52.9

実施例 13~16 及び 比較例 K

PPEを、シトラコンイミド系化合物、官能化シトラコンイミド系化合物及び従来技術の変性剤で変性した。表6の結果は、最終トルクが、従来技術の変性剤の使用に比べて、シトラコンイミド系化合物(官能化されている又はされていない)での変性により著しく減少されることを示している。官能化シトラコンイミド系化合物は、変性されたPPE中に官能基を導入するという更なる利点を与えることも示されている。

表 6

実施例 番号	組成	属性用 濃度 (phr)	溶融粘度		官能基
			最終トルク (Nm)	減少 (%)	
対照	PPE	-	12.23	0	-
13	PPE+MCI-CPH	2.50	5.48	55.0	酸
14	PPE+MCI-CP	2.50	6.17	49.6	酸
15	PPE+MCI-GA	2.38	8.3 *	24.0	酸
16	PPE+MCI-OD	2.50	5.37	56.1	-
K	PPE+MAIC	2.50	10.65	12.9	酸

* = 5分時点での測定されたトルク

実施例 17~20

PPEを、シトラコンイミド系化合物及び官能化シトラコンイミド系化合物で変性した。表7の結果は、最終トルクがシトラコンイミド系化合物（官能基化されている又はされていない）での変性により著しく減少されることを示している。官能化シトラコンイミド化合物が、変性されたPPE中に官能基を導入するという更なる利点を与えることも示されている。

表 7

実施例 番号	組成	属性用 濃度 (phr)	溶融粘度		官能基
			最終トルク (Nm)	減少 (%)	
対照	PPE	-	12.03	0	-
17	PPE+MCI-D	1.51	6.7	45.6	-
18	PPE+MCI-DPhM	1.51	8.3	38.3	-
19	PPE+MCI-DPP	1.51	7.3	44.0	-
20	PPE+MCI-DPA	3.89	4.3	57.0	フェニルアミン

実施例 21~22

変性の前にPPEとシトラコンイミド系化合物を150°Cで1時間、空气中でドライブレンドした。表8の結果は、最終トルクが、対照と比べてシトラコンイミド系化合物での変性により著しく減少されることを示す。

表 8

実施例 番号	組成	属性用 濃度 (phr)	溶融粘度	
			最終トルク (Nm)	減少 (%)
対照	PPE	-	13.8	0
21	PPE+NPCI	1.4	6.2	55
22	PPE+NBCI	1.51	7.2	48

国際調査報告

PCT/EP 93/01670

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classifications apply, indicate all)	
Applying to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC: Int.C1. 5 C08G65/48; C08F299/00; C08F283/08	
II. FIELDS SEARCHED	
In which Classification Searched?	
Classification System	Classification Searched
Int.C1. 5	C08G ; C08F
Classification Searched other than Mainly Classification in the Case that such Treatment are Indicated in the Prior Art:	
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*	
Category I	Class 8 Division 11: 900 citations, where appropriate, of the material already referred to in the prior art.
A	WO A 8 700 540 (GENERAL ELECTRIC COMP.) 29 January 1987 see page 8, line 17 ~ line 20
*1 prior art references or other documents: *2 *3 documents referring to the general state of the art which is not concerned with the subject-matter of the patent application and which does not contribute to the present invention. *4 documents not pertaining to or other non-International Patent Office.	
*5 documents which may give the technical solution to the problem involved in the patent application, either directly or by analogy, and which do not fall under categories 1 to 4 above. *6 documents pertaining to an area disclosed, one, two, three or four years earlier. *7 documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed. *8 See *9 citations of the same patent family	
IV. CERTIFICATION	
Date of the First Completion of the International Search	Date of Filing of the International Search Report
13 OCTOBER 1993	21 XI 93
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer
EUROPEAN PATENT OFFICE	Olester Schuler

国際調査報告

EP 9301670
SA 76111

This extract lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned International search report. The numbers are an indication in the European Patent Office (EPO) file. The European Patent Office is in no way liable for these particular results are merely given for the purpose of information. 13/10/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family number(s)	Publication date
W0-A-8700540	29-01-87	NL-A- 8502116 AU-B- 602311 AU-A- 8139886 EP-A, B 0232363 JP-T- 63500803 US-A- 4888397	16-02-87 13-10-90 10-02-97 19-06-97 24-03-98 19-12-99

For more details about this issued : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/93